Ueber die

Phenyl-γ δ-Pentensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Alexander Bauer

aus Affoltern (Zürich).

BASEL.

Buchdruckerei K. J. Wyss.

1898.

Ueber die

Phenyl-$\gamma\,\delta$-Pentensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Alexander Bauer

aus Affoltern (Zürich).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL.
Buchdruckerei K. J. Wyss.
1898.

Meinen lieben Eltern

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0164

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. **J. Piccard**, für das rege Interesse, womit er meine Studien verfolgte, sowie Herrn Privatdocenten Dr. **F. Fichter** für die Anregung zu dieser Arbeit, und den bewährten Rath, den er mir während der Ausführung derselben stets in reichlichem Maasse ertheilte, meinen besten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Nachdem *Frankland* im Jahre 1852 die Lehre von der Valenz der Elemente begründet hatte, und nachdem *Kolbe* durch seine Kohlensäuretheorie der organischen Säuren diese Spekulationen auf das Gebiet der organischen Verbindungen ausgedehnt hatte, sprach *Kekulé* 1858 die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms aus und beschenkte dadurch die organische Chemie mit einer Theorie, die seither die reichsten Früchte getragen hat. *Kekulé* erklärte die Konstitution der organischen Körper, die mehr als ein Kohlenstoffatom im Molekül führen dadurch, dass die Kohlenstoffatome durch je eine Valenz untereinander verknüpft sind: man kann aus diesem Satz direkt die Anzahl z. B. einwertiger Atome folgern, die eine Kette von n. Kohlenstoffatomen zu ihrer vollständigen Sättigung bedarf.

Nun kennt man aber ausser den gesättigten Kohlenstoffverbindungen eine ungeheure Anzahl solcher, bei denen die an die Kohlenstoffkette gebundenen Atome die Valenzen der ersteren nicht zu sättigen vermögen: die *ungesättigten Verbindungen.* Diese ungesättigten Verbindungen — von denen hier einmal die acyclischen betrachtet werden mögen — unterscheiden sich von den gesättigten vor allem dadurch, dass sie meist mit grosser Leichtigkeit so viele Atome gewisser Elemente, namentlich der Halogene, addieren können, bis dass sämtliche Velenzen der Kohlenstoffkette befriedigt werden; diese von *Kekulé* selbst an ungesättigten Säuren studierten Reaktionen führten zunächst zu der Ansicht, dass in derartigen Verbindungen einzelne Valenzen des Kohlenstoffs *frei* seien, worauf der Name «ungesättigte Verbindungen» ja auch hindeutet. Diese Anschauung ist noch von *Fittig* mehrfach verteidigt und gestützt worden. (Ann. 188,95; Ann. 195,174.)

Aber die Betrachtung der einfacheren Verhältnisse an den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der acyclischen Reihe zeigte bald, dass die Annahme freier Kohlenstoffvalenzen mit den beobachteten Thatsachen nicht in Einklang zu bringen war: hauptsächlich hätte die

Existenz freier Valenzen eine viel grösser Zahl von Isomeren erwarten lassen, als solche in Wirklichkeit dargestellt werden können. Man hat sich demgemäss daran gewöhnt, die Hypothese der freien Valenzen zu ersetzen durch eine andere, nach welcher in den ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome zu ihrer gegenseitigen Verknüpfung mehr als eine Valenz verwenden: Statt von ungesättigten Verbindungen spricht man von Verbindungen mit einer, zwei . . . Doppelbindungen, mit einer dreifachen Bindung, etc.

Vielleicht die beste Stütze findet die Annahme der doppelten Bindung in den Ergebnissen der stereochemischen Forschung. Während zwei einfach gebundene Kohlenstoffatome um die durch die Valenzrichtung gegebenen Axe gegeneinander drehbar sind, so werden sie durch eine zweite gegenseitige Bindung in ihrer relativen Lage im Raum festgehalten. Auf diese Art erklären sich die vielen Fälle von sogenannter Cis - transisomerie — die berühmtesten sind die Fumar- und Maleinsäure — in ungezwungenster Weise, so dass man versucht ist, aus dieser augenfälligen Harmonie zwischen der hypothetischen Annahme einer Doppelbindung und ihrer experimentellen Bestätigung auf die Richtigkeit der ersteren zurückzuschliessen.

Auf den ersten Blick erscheint es nun als ob eine doppelte Bindung dauerhafter, fester sei als eine einfache. Dem widerspricht aber die Erfahrung. Die Stelle der doppelten Bindung bildet im Gegenteil einen Angriffspunkt für heftiger wirkende Reagentien, die aber ihrerseits auf gesättigte Körper noch keine Einwirkung haben.

Zur Erklärung dieser Thatsache hat *Baeyer* (Ber. XVIII. 2277), auf Grund der stereochemischen Hypothesen von *Le Bel* und *van t'Hoff* die sogenannte *Spannungstheorie* aufgestellt. Die Valenzen des Kohlenstoffatoms verlaufen in der Richtung der Axen eines Tetraeders. Wenn nun zwei Kohlenstoffatome sich mit je zwei Valenzen verbinden, so müssen diese Valenzen von ihrer Richtung abgelenkt, gewissermassen verbogen werden, und aus dieser — an das Drahtmodell erinnernden — Vorstellung zieht *Baeyer* den Schluss, dass an der Stelle der doppelten Bindung infolge des Verbiegens der Valenzrichtungen eine gewisse Spannung herrsche, die eben in der Unbeständigkeit der ungesättigten Körper ihren Ausdruck finden.

Wenngleich nach dem eben Dargelegten eine absolut befriedigende Theorie der ungesättigten Körper noch fehlt, so hat doch die experimentelle Erforschung derselben schon bedeutende Erfolge gezeitigt,

namentlich im Gebiet der ungesättigten Säuren, oder der Säuren mit einer Doppelbindung. Die Hauptschwierigkeit lag beim Studium dieser Körper in der Bestimmung des Ortes der Doppelbindung: denn ein einfaches Beispiel zeigt sofort, dass wir hier eine grosse Zahl von Isomeren zu erwarten haben, je nach der Stellung der Doppelbindung, z. B. vier normale Hexensäuren.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH—COOH$

$\alpha\beta$-Hexensäure [o. N. Hexen-2-Säure-1.] *Baker* Ann. 283,118)

$CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—COOH$

$\beta\gamma$-Hexensäure [o. N. Hexen-3-Säure-1.] *Fittig und Barringer.*

$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—COOH$ (Ann. 161,309.)

$\gamma\delta$-Hexensäure [o. N. Hexen-2-Säure-6.] *Fichter* (Ber. XXIX,2367.)

$CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$

$\delta\varepsilon$-Hexensäure [o. N. Hexen-1-Säure. 6.] (*Langguth* Diss. Basel.)

wozu dann noch eine Anzahl von Stereoisomeren kommen.

Vor *Fittigs* sorgfältigen Untersuchungen über die ungesättigten Säuren kannte man nur eine Methode, den Ort der Doppelbindung zu bestimmen: die Kalischmelze. Bei dieser Behandlung spalteten sich die Säuren an der Stelle der doppelten Bindung und lieferten zwei Säuren der Essigsäurereihe: die damals bekannten ungesättigten Säuren verhielten sich hierbei immer so, als ob die Doppelbindung in der $\alpha\beta$-Stelle sich befände.

Fittigs Studien über den umlagernden Einfluss siedender Natronlauge auf ungesättigte Säuren haben dargethan (Ann. 283,47), dass und warum die Methode der Kalischmelze für die Ortsbestimmung der Doppelbindung unbrauchbar ist.

Fittig hat aber eine ganze Anzahl von Reaktionen angegeben, nach welchen ungesättigte Säuren nach dem Ort ihrer Doppelbindung sicher erkannt, und quantitativ voneinander getrennt werden können (Ber. XXVII. 2658).

Mit Bromwasserstoff geben die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren, β-gebromte gesättigte Säuren, die beim Behandeln mit Natriumkarbonat sich entweder in β-Oxysäuren verwandeln, oder die $\alpha\beta$-ungesättigte Säure regenerieren, oder endlich unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure ungesättigte Kohlenwasserstoffe ergeben. Die $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren dagegen spalten bei derselben Reaktionsfolge Bromwasserstoff ab unter Bildung der neutralen γ-Lactone. Dieselben

Lactone entstehen aus den $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure, was andrerseits auf $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren keinen Einfluss hat.

Die durch Addition von zwei Bromatomen sich bildenden Dibromide zeigen wieder bei den $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren die Fähigkeit zur Lactonbildung, während den Dibromiden der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren dieselbe abgeht: ebenso verhält es sich mit den aus beiden Klassen mit Hilfe von Permanganat in alkalischer Lösung zu gewinnenden Dioxysäuren.

Die $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren sind also durch diese Reaktionen sicher charakterisiert. Dagegen stellte sich einer umfassenden Erforschung der $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren insofern ein Hindernis entgegen, als von dieser Klasse lange Zeit nur *ein* Glied, die Allylessigsäure, behannt war, und es an einer synthetischen Methode zur Gewinnung solcher Körper fehlte.

Fichter hat nun in seiner Habilitationsschrift (Basel 1896, Ber. XXIX. 2367) einen Weg angegeben, der zur Synthese von $\gamma\delta$-Säuren von beliebigem Kohlenstoffskelett führen soll, und die vorliegende Arbeit ist der Beschreibung der nach dieser Methode ausgeführten Synthese einer *Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure* gewidmet.

Durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumbenzoylessigester entsteht der Benzoylglutarsäureester:

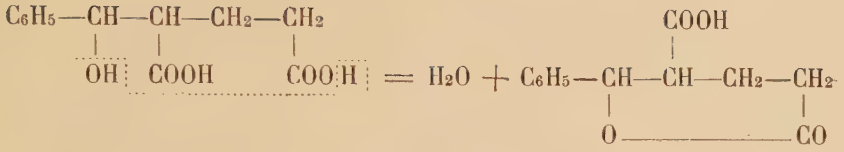
$$\begin{array}{l} C_6H_5—CO—CH—COO\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Na \end{array} \quad = Na\,J + \begin{array}{l} C_6H_5—CO—CH—COO\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2—COO\cdot C_2H_5. \end{array}$$

$$+ \quad J—CH_2—CH_2—COO\cdot C_2H_5$$

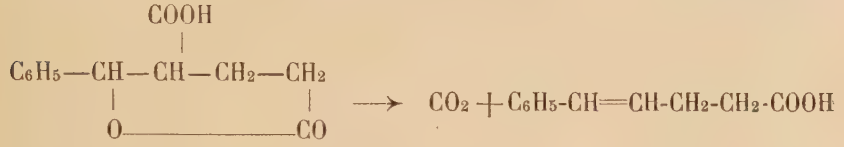
Derselbe liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam unter gleichzeitiger Verseifung die Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2.-

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CO—CH—COO\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2—COO\cdot C_2H_5 \end{array} + H_2 + 2H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5—CH—CH—COOH \\ \qquad\qquad\quad | \quad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OH \quad CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2—COOH. \end{array} + 2C_2H_5OH$$

Die bei vorsichtigem Erhitzen auf 125° C. in die ihr entsprechende Lactonsäure, die δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure übergeht:

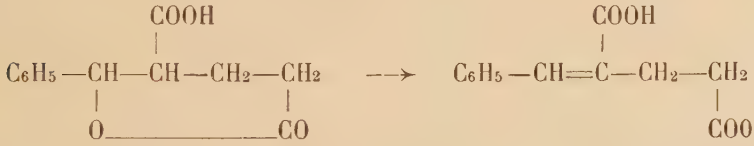


Die δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure spaltet bei der trockenen Destillation, oder auch schon beim Kochen mit Wasser, Kohlensäure ab und bildet unter gleichzeitiger Umlagerung Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure:



welch' letztere nach allen ihren Reaktionen mit den schon bekannten Isomeren, der Phenyl-$\alpha\beta$-pentensäure und der Phenyl-$\beta\gamma$-pentensäure verglichen wurde.

Neben der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure entsteht bei der trockenen Destillation der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure noch in kleiner Menge die Benzalglutarsäure.



Die seinerzeit schon von *Fittig* und *Roedel* (Ann. 283,338) durch Kondensation ven Benzaldehyd mit glutarsaurem-Natrium unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid erhalten worden war.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Benzoylglutarsäurediaethylesters diente der β-Jodpropionsäureester, der Benzoylessigester und Natriumaethylat.

Den β-Jodpropionsäureester erhält man durch Erhitzen der β-Jodpropionsäure mit absolutem Alkohol in Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure. Zur Entfernung des Alkohols und der Schwefelsäure wurde der Ester in Wasser gegossen, dann mittelst Scheidetrichter die Flüssigkeiten voneinander getrennt, der Ester bis zur vollständigen Entwässerung mit Natriumsulfat behandelt und dann ohne weitere Reinigung verwendet.

Da der Benzoylessigester nach der früher von L. *Claisen* und *O. Lowman* (Ber. XX, 651) angegebenen Methode, aus Essigester und Benzoesäureester mit Natriumaethylat dargestellt, nur in schlechter Ausbeute entsteht, so empfahl sich die Anwendung der neueren *Claisen'schen* Methode (Ann. 291, 70) nach welcher zuerst aus Natracetessigester mit Benzoylchlorid Benzoylacetessigester gewonnen und dieser dann durch Ammoniak in Benzoylessigester und Essigsäure gespalten wird. Der so gewonnene, im Vakuum bei 166°C. siedende Benzoylessigester wurde mit der berechneten Menge Natriumaethylat versetzt wobei sich das Natriumsalz des Benzoylessigsäureesters bildete.

$$C_6H_5—CO—CH_2—COO\cdot C_2H_5 \quad + \quad NaO\cdot C_2H_5 =$$
$$C_6H_5—CO—CHNa—COO\cdot C_2H_5 \quad + \quad C_2H_5OH.$$

Diese Reaktion trat sofort ein unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und unter Erhöhung der Temperatur; man kühlt deshalb gut und giebt erst zu der kaltgewordenen Lösung die berechnete Menge β-Jodpropionsäureester:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CO—CH—COO\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Na \\ \qquad\qquad\quad J \; CH_2—CH_2—COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5—CO—CH—COO\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2—COO\cdot C_2H_5. \end{array}$$

Nach Zugabe des β-Jodpropionsäureesters wurde das Gemisch auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit neutrale Reaktion zeigte, ca. 3—4 Stunden. Um den Alkohol zu entfernen wurde hierauf die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter Durchleiten eines kräftigen trockenen Luftstromes destilliert. Der im Kolben zurückgebliebene Ester wurde nach dem Abkühlen in Eiswasser gegossen und darauf zur leichtern Trennung vom Waschwasser mit Aether ausgezogen. Die aetherische Lösung des Esters wurde mit Natriumsulfat entwässert, filtriert, der Aether abdestilliert und der zurückgebliebene Benzoylglutarsäurediaethylester der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die Hauptmenge geht bei 200—212°C. über, bei einem Druck von 10 mm.

Um diese hohe Temperatur zu erreichen, musste der Fraktionierkolben in einem Bade, bestehend aus einem Gemisch von Kalium und Natriumnitrat, auf 300—350°C. erhitzt werden.

Das Destillat blieb immer gelblich gefärbt und auch durch mehrmaliges Fraktionieren konnte keine ganz farblose Flüssigkeit erzielt werden.

Die Elementaranalysen dieses Körpers lieferten folgende Zahlen:

I. 0.1917 gr. Ester gaben 0.4619 gr. CO_2 und 0.1192 gr. H_2O.
II. 2.001 gr. Ester gaben 0.4819 gr. CO_2 und 0.1250 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_5$	gefunden	I.	II.
C = 65.75%		65.71%	65.68%
H = 6.85%		6.91%	6.94%

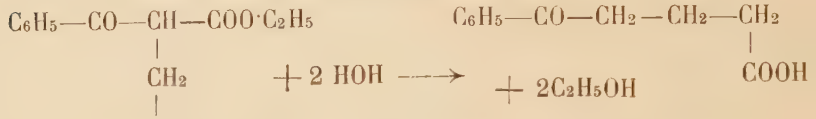
Um vollkommene Sicherheit zu haben, dass der so erhaltene Körper wirklich den Benzoylglutarsäurediaethylester darstellt, wurden die üblichen Spaltungen des substituierten Acetessigesters damit vorgenommen.

Ketonspaltung des Benzoylglutarsäurediaethylesters.

Die Ketonspaltung wurde nach derselben Methode ausgeführt, die *Wolff* für denselben Zweck am Acetylglutarsäureester angewandt hatte (Ann. 216,129). Nach 10-stündigem Kochen des Esters mit konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler bildete sich beim Erkalten ein krystallinischer Kuchen. Um den unveränderten Ester zu entfernen, wurde die Masse im Wasser gelöst, mit Natriumkarbonat neutralisiert und mit Aether extrahiert. Die alkalische Natriumsalzlösung wurde

dann mit Salzsäure angesäuert, wobei sich Krystallblättchen ausschieden, die mit Aether ausgezogen wurden. Nach Abdampfen des Aethers wurden die Krystalle in siedendendem Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht; das Filtrat schied beim Erkalten Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 126°C. aus.

Die Ketonspaltung verläuft folgendermassen;



Es entsteht die von *Auger* beschriebene (Ann. chim.-phys. [6] 22.289; Ber. XXIV. R. 319.) Benzoylbuttersäure, was auch die Elementaranalyse bestätigte.

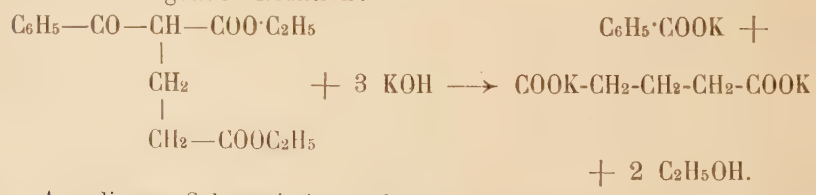
0.2112 gr. Substanz gaben 0.5310 gr. CO_2 und 0.1218 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$	gefunden
C = 68.75%	68.57%
H = 6.25%	6.41%.

Säurespaltung des Benzoylglutarsäurediaethylesters.

Der Erster wurde 10 Stunden lang am Rückflusskühler mit einer überschüssigen Menge von Kaliumhydroxyd gekocht.

Der Ester spaltete sich dabei in benzoësaures und glutarsaures Kalium nach folgender Reaktion:



Aus diesem Salzgemisch wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Durch Ansäuern des Destillationsrückstandes mit Salzsäure gewann man die freien Säuren, und trennte diese beiden durch Wasserdampfdestillation, wobei die Benzoësäure übergieng. Das so erhaltene voluminöse Destillat wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert, zur Trockene verdampft, das Natriumbenzoat mit Salzsäure wieder zersetzt und die ausgefällte Säure durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt; sie schmolz alsdann bei 121°C. und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.1817 gr. Substanz gaben 0.4581 gr. CO_2 und 0.0840 gr. H_2O.
II. 0.1685 gr. Substanz gaben 0.4249 gr. CO_2 und 0.0766 gr. H_2O.
Berechnet für $C_7H_6O_2$ gefunden:

		I.	II.
C	= 68.85%	68.76%	68.77%
H	= 4.92%	5.13%	5.05%

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde mit Aether extrahiert und die erhaltene Glutarsäure durch Neutralisieren mit geschlämmtem Calciumkarbonat ins Kalksalz übergeführt; dasselbe lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1649 gr. der bei 125°C. getrockneten Substanz ergaben 0.1322 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_5H_6O_4.Ca$	gefunden.
Ca = 23.53%	23.58%.

NB. Die Wasserbestimmung gieng leider verloren.

Reduktion des Benzoylglutarsäurediaethylesters.

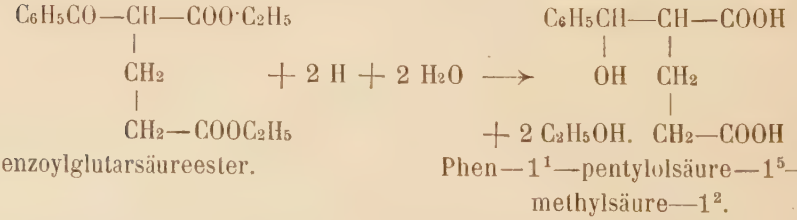
Die Reduktion des Benzoylglutarsäurediaethylesters wurde mit vierprozentigem Natriumamalgam ausgeführt. 50 gr. des Esters wurden mit ebensoviel Alkohol vermischt, dann setzte man so viel Wasser hinzu bis die Lösung sich bleibend trübte; hierauf gab man die berechnete Menge Amalgams zu, ca. 200 gr. und kühlte das Gefäss mit Eiswasser ab, um einer allzugrossen Erwärmung vorzubeugen. Das Amalgam zerfloss allmählich ohne bedeutende Gasentwicklung, die Reaktion wurde von Zeit zu Zeit durch Zugabe von Wasser unterstützt. Nach Zerfliessen des Amalgams wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und nun nochmals dieselbe Menge Amalgam in Portionen von 50—70 gr. zugegeben. In dieser zweiten Periode der Reduktion neutralisierte man die Lösung zeitweise mit Salzsäure, um zu starke alkalische Reaktion der Lösung zu verhindern. Nach dem Zerfliessen des gesamten Amalgams wurde die Flüssigkeit filtriert, mit Natriumkarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und auf dem Wasserbade beinahe zur Trockene verdampft. Die Natriumsalzlösung wurde im Schüttelcylinder mit Salzsäure zersetzt und mit Aether extrahiert, wobei nach Abdampfen des Aethers eine braune sirupöse Flüssigkeit resultierte. Um daraus die Oxysäure (Phen —1^1— pentylolsäure —1^5— methylsäure —1^2) rein zu erhalten, wurden verschiedene Wege eingeschlagen.

Nach der ersten Methode wurde die Oxysäure mit Baryumkarbonat in der Kälte neutralisiert, das Filtrat mit Tierkohle gekocht, wieder abfiltriert und verdampft. Die zurückgebliebene körnige Masse war gelb gefärbt; diese kochte man mit Alkohol aus um das Salz zu entfärben, was aber nicht den gewünschten Erfolg hatte, denn der Alkohol nahm nur wenig von den Unreinigkeiten auf.

Eine andere Methode zur Reinigung der Oxysäure bestand in der fraktionierten Zersetzung des wie oben dargestellten Baryumsalzes mit kleinen Mengen von Salzsäure und jeweiligem Ausäthern der frei gemachten Säureportionen. Die ersten Fraktionen schieden sich in Form brauner, schmieriger, harziger Massen aus, und nach Entfernung derselben erhielt man durch weiteren Salzsäurezusatz und Ausäthern der Lösung die Oxysäure in ziemlich reinem Zustand, als wenig gefärbten Sirup.

Weitaus die besten Erfolge aber wurden mit folgender Reinigungsmethode erzielt: die rohe Oxysäure von der Reduktion wurde zuerst durch energische Behandlung mit Tierkohle in wässriger Lösung möglichst entfärbt, dann durch Neutralisieren mit Calciumkarbonat ins Calciumsalz verwandelt und dasselbe zur Trockene eingedampft. Das trockene Calciumsalz wurde dann in möglichst wenig kaltem Wasser wieder aufgelöst, von etwas schmutzigen Teilen abfiltriert und die kaltgesättigte Lösung mit ungefähr dem doppelten Volum Alkohol versetzt: dadurch fiel das Calciumsalz der Oxysäure als weisser pulvriger Niederschlag aus, der abgesaugt und getrocknet wurde: derselbe gab beim Zersetzen mit Salzsäure und Ausäthern die reine Oxysäure als beinahe farblosen Sirup.

Der Verlauf der Reaktion ist folgender:



Benzoylglutarsäureester. Phen—1^1—pentylolsäure—1^5—methylsäure—1^2.

Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2 und ihre Salze.

Um die so erhaltene sirupöse Oxysäure in eine zur Analyse geeignete feste Form überzuführen, wurde versucht sie im Vakuumexsiccator zur Krystallisation zu bringen, wo sie aber selbst nach monatelangem Verbleiben sich nicht veränderte.

Auch hier also lag offenbar wie bei *Fichters* 5-Hexanolsäure-4 methylsäure eine Gemenge von Oxysäure und Lactonsäure vor, und man musste versuchen, aus demselben die reine Lactonsäure herzustellen. Dies gelang denn auch auf dem von *Fichter* eingeschlagenen Wege:

Die Oxysäure wurde in einem Kölbchen unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes eine Stunde lang im Paraffinbad auf 120 bis 125°C. erhitzt. In die Vorlage gieng Wasser von saurer Reaktion über. Sowie nichts mehr überdestillierte, stellte man das Kölbchen in einen Vakuumexsiccator, woselbst beim Evacuieren die Masse infolge ihres Gehaltes an Luftbläschen stark aufschäumte. Der entstandene lockere Schaum erstarrte beim Erkalten und verwandelte sich in eine spröde Masse.

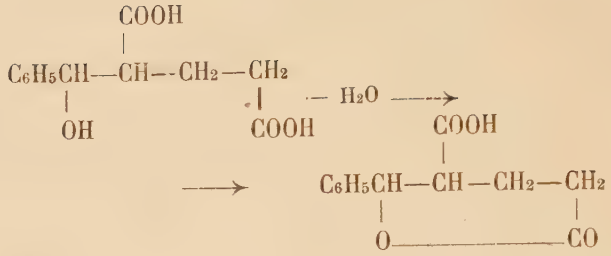
Eine frische Portion dieses Schaumes löste man in Aether (die Säure ist nicht sehr leicht in Aether löslich) und gab vorsichtig bis zur Trübung Petroläther dazu. Diese Lösung liess man bei der Temperatur von 0° C. einen Tag lang stehen, nach welcher Zeit sich kleine weisse Krystalle ausgeschieden hatten. Auf dieselbe Art wurden eine ganze Anzahl von Krystallisationen erzielt und dieselben auch jeweils auf ihren Schmelzpunkt geprüft: der höchste beobachtete Schmelzpunkt war 161° C. — Ob dies aber der wirkliche Schmelzpunkt der Säure ist, kann nicht entschieden werden, da die Krystalle immer ein wenig klebrig waren, d. h. etwas mit Oxysäure verunreinigt.

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0.1967 gr. Substanz lieferten 0.4714 gr. CO_2 und 0.1008 gr. H_2O.
II. 0.2330 gr. Substanz lieferten 0.5579 gr. CO_2 und 0.1181 gr. H_2O.

Berechnet für Oxysäure.	Gefunden.		Berechnet für Lactonsäure.
$C_{12}H_{14}O_5$	I.	II.	$C_{12}H_{12}O_4$.
C = 60.50%	65.36%	65.30%	65.45%
H = 5.88%	5.69%	5.63%	5.45%

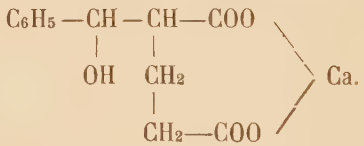
Die Analysen beweisen zur Genüge, dass die aus Aether-Petroläther krystallisierte Säure die Lactonsäure $C_{12}H_{12}O_4$ (die δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure) ist, die aus der Oxysäure durch Verlust eines Moleküls Wasser entstanden ist:



Diese δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure ist sehr hygroskopisch und zieht schon an der Luft rasch Wasser an und verwandelt sich in die Oxysäure zurück; noch rascher thut sie dies natürlich bei der Behandlung mit Wasser, und es ist daher unmöglich aus wässeriger Lösung Salze der Lactonsäure zu erhalten.

Die δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure löst sich in Aether nicht sehr leicht, in Petroläther ist sie unlöslich, Benzol löst sie nur sehr schwer auf. In siedendem Wasser löst sich die reine Lactonsäure leicht auf zu einer Lösung der Oxysäure. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich.

Calciumsalz der Phen-1[1]-pentylolsäure-1[5]-methylsäure-1[2].



Das Calciumsalz wurde durch Neutralisation einer wässerigen Lösung der Oxysäure mit Calciumkarbonat dargestellt. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Calciumkarbonats stellte man das Filtrat in den Vakuumexsiccator, wo es langsam zu verdunsten begann, bis schliesslich ein spröder glasartiger Leim zurückblieb, der beim Zerstossen sich in ein weisses Pulver verwandelte.

0.2976 gr. Substanz verloren bei 125°C. 0.0189 gr. H_2O, und die zurückbleibenden 0.2787 gr. gaben 0.1389 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5Ca,H_2O$	Gefunden
H_2O = 6.13%	6.32%
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5Ca$	Gefunden
Ca = 14.49%	14.66%.

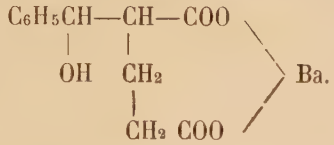
Das Salz besitzt demnach ein Molekül Wasser.

Das aus der Säure dargestellte Calciumsalz wurde in Wasser gelöst, mit Alkohol ausgefällt und der weisse pulvrige Niederschlag nach sorgfältigem Entfernen des Alkohols analysiert.
0.2630 gr. der bei 130°C. getrockneten Substanz gaben 0.1305 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5Ca$	Gefunden
Ca = 14.49%	14.59%

Auch dieses reine Salz ist nicht in Krystallform zu erhalten. Das Calciumsalz der Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2- ist in warmem Wasser leicht löslich, schwerer in kaltem; in Alkohol ist es unlösslich.

Baryumsalz der Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2



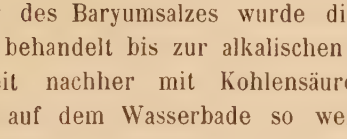
Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die Oxysäure mit Baryumhydroxydlösung behandelt bis zur alkalischen Reaktion, und die alkalische Flüssigkeit nachher mit Kohlensäure neutralisiert; das Filtrat dampfte man auf dem Wasserbade so weit ein, bis sich das Salz in Form eines Pulvers ausschied.

0.2215 gr. Substanz verloren bei 140°C. 0.0105 gr. H_2O und die zurückgebliebenen 0.2110 gr. gaben 0.1320 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5Ba, H_2O$	Gefunden
H_2O = 4.60%	4.74%
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5Ba$.	Gefunden
Ba = 36.70%	36.78%

Wie das Calciumsalz, so ist auch das Baryumsalz der Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2. in kaltem Wasser schwerer löslich als in warmem; es scheidet sich mit einem Molekül Wasser aus.

Silbersalz der Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2



Das Silbersalz wurde durch Wechselzersetzung der wässerigen Lösung des mit Alkohol gefällten Calkiumsalzes mit Silbernitrat gewonnen. Der gallertartige Niederschlag vom Aussehen des Aluminiumhydroxyds wurde auf ein Filter gebracht, mittelst Saugpumpe mit kaltem destilliertem Wasser tüchtig ausgewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, wobei die voluminöse Gallerte zu kleinen, harten, braunen Klümpchen zusammenschrumpft.

0.2392 gr. Substanz, bei 50°C. getrocknet, gaben: 0.2788 gr. CO_2 und 0.0579 gr. H_2O und hinterliessen 0.1140 gr. Ag.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5 \cdot Ag_2$	Gefunden
C = 31.86%	31.79%
H = 2.65 „	2.69 „
Ag = 47.79 „	47.66 „

Das Silbersalz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, nnd nur schwer löslich in heissem, aus welcher Lösung es beim Erkalten wieder als gallertförmiger Niederschlag ausfällt.

Destillation der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure.

Zur Destillation diente die entwässerte Oxysäure, die in kleinen Portionen, aus kleinen Fraktionierkölbchen ohne Kühler möglichst langsam destilliert wurde, wobei ein ziemlich grosser Kolben als Vorlage diente. Zuerst gieng etwas Wasser über, dann begann eine lebhafte Kohlensäureentwicklung, die sich zuerst steigerte, dann wieder abnahm, wobei sich im Ansatzrohr die ersten öligen Tropfen zeigten, die schon am Ende des Ansatzrohres erstarrten. Das Auftreten von braunen Dämpfen zeigte den Schluss der Destillation an.

Im Kölbchen blieb eine schwarze, harzige Masse zurück, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich war. — Das Destillat erstarrte zu einem gelben Krystallkuchen.

Zur weiteren Verarbeitung wurde das gesamte Destillat bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumkarbonatlösung versetzt, wobei sich der Krystallkuchen auflöste und sogleich mit Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen, auf welche Weise die Lösung von gefärbten öligen, neutralen Verbindungen befreit wurde.

Diese neutralen Substanzen von widrigem Geruch wurden zwei Stunden lang am Rückflusskühler mit Baryumhydroxyd gekocht, wobei sich im Kühlrohr Oeltropfen zeigten, die schliesslich mit Wasserdampf

abdestilliert wurden. Das Destillat nahm man mit Aether auf, trocknete es mit entwässertem Natriumsulfat, filtrierte und destillierte alsdann den Aether auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wurde einer Fraktionierung unterworfen: zuerst gieng Wasser über, dann stieg das Thermometer ohne Stillstand bis auf 290°C.; es destillierte fortwährend ein gelbes Oel von scharfem Geruch nach aromatischen Kohlenwasserstoffen über. Die Menge dieser nicht einheitlichen Substanz war viel zu klein zur näheren Untersuchung. In dem alkalischen Destillationsrückstande, wurde unter Erwärmung der Flüssigkeit so lange Kohlensäure eingeleitet, bis die Lösung neutral reagierte, alsdann vom Baryumkarbonat abfiltriert und zur Krystallisation abgedampft. Doch auch hier resultierte nur eine sehr geringe Menge eines gelbgefärbten, zur weitern Untersuchung nicht einladenden Baryumsalzes.

Das Ausaethern der alkalisch gemachten Lösung der Destillationsprodukte der Lactonsäure, wie es oben geschehen, ist sehr zu empfehlen, weil die gefärbten, harzartigen und riechenden Körper dadurch entfernt werden.

Die von den neutralen Körper durch Ausäthern befreite Natriumsalzlösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt um die freien Säuren zu erhalten.

Es wurde nun zunächst versucht, die vorhandenen Säuren oder wenigstens eine derselben mit Wasserdampf überzutreiben. In der That resultierte auch bei der Wasserdampfdestillation ein saures Destillat, in welchem sich sogar ein Teil der übergegangenen Säure in Form glänzender Blätter ausschied. Doch war die betreffende Säure viel zu schwer und zu langsam mit Wasserdampf flüchtig, um von dieser Trennungsmethode irgend welche Erfolge erhoffen zu lassen.

Man schritt daher zu einer anderen Methode, die auf der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze in Wasser beruht.

Die Säuren wurden mit Aether extrahiert und nach Abdampfen desselben in viel Wasser suspendiert und mit Baryumkarbonat geschüttelt. Das Baryumkarbonat reagiert in der Kälte sehr langsam, deswegen wurde das Gemisch zum Sieden erhitzt und mit Hilfe von Turbine und Rührer fortwährend tüchtig durcheinander gemischt. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Baruymkarbonats wurde das neutrale Filtrat auf dem Wasserbade zur Krystallhaut eingedampft. Nach Erkalten der Lösung wurden die reichlich ausgeschiedenen Krystalle

abfiltriert und die Mutterlauge zur weiteren fraktionierten Krystallisation eingeengt, wodurch zunächst noch einige Krystallisationen des schwerlöslichen Baryumsalzes erhalten wurden.

Darauf folgten dann Fraktionen, die im wesentlichem aus dem oben beschriebenen Baryumsalze der Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2 bestanden: von ihrer Aufarbeitung wird später die Rede sein. —

Phenyl-$\gamma\delta$-Pentensäure.

$$\overset{\delta.}{C_6H_5}—\overset{\gamma.}{CH}=\overset{\beta.}{CH}—\overset{\alpha.}{CH_2}—CH_2—COOH.$$

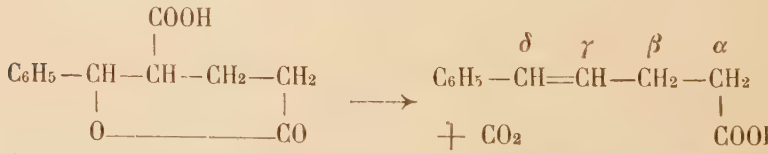
Das schwer lösliche Baryumsalz wurde noch einmal aus Wasser umkrystallisiert und hierauf mit Salzsäure zersetzt, wodurch ein weisser krystallinischer unlöslicher Körper abgeschieden wurde: dies war die dem Baryumsalz zu Grunde liegende Säure. Sie wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, und hierauf aus Petroläther umkrystallisiert und zwar so oft, bis der Schmelzpunkt nicht mehr höher zu treiben war: er lag alsdann bei 90—91°C.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.2604 gr. Substanz gaben 0.7155 gr. CO_2 und 0.1614 gr. H_2O.
II. 0.2344 gr. Substanz gaben 0.6445 gr. CO_2 und 0.1437 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$	I. Gefunden	II.
C = 75.00%	74.93%	74.98%
H = 6.82 „	6.88 „	6.81 „

Die Säure ist daher eine Phenyl-pentensäure, und zwar muss sie als $\gamma\delta$-Phenyl-pentensäure ausgesprochen werden, enstanden nach folgender Reaktion:



δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure — Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure.

Die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure bildet kleine farblose glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 90—91°C.; sie ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser etwas leichter löslich: man kann sie in reinem Zustand sogar leicht aus heissem Wasser krystallisieren; in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist sie schon in der Kälte leicht löslich; Petroläther löst sie in der Wärme ziemlich

leicht, in der Kälte nur sehr wenig, so dass er weitaus das beste Krystallisationsmittel für die Säure darstellt.

Von ihren zwei Isomeren, der Phenyl-$\beta\gamma$-pentensäure (Hydrocinnamenylacrylsäure) von *Baeyer* und *Jackson* (Ber. XIII,$_{122}$) und der Phenyl-$\alpha\beta$-pentensäure von *Th. Hoffmann* (Ann. 283,$_{308}$) unterscheidet sich die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure in ihrem Aussehen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen nur wenig, bedeutend aber im Schmelzpunkt.

Phenyl-$\alpha\beta$-pentensäure:	Schmelzpunkt	=	104°C.
Phenyl-$\beta\gamma$-pentensäure:	„	=	31°C.
Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure:	„	=	90—91°C.

Um aus der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure zur Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure zu kommen, bedarf es übrigens nicht der Destillation der Lactonsäure, sondern es *genügt schon das Kochen derselben mit Wasser.*

Es ist oben gezeigt worden, dass sich die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure von der Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2, resp. δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure leicht und vollkommen trennen lasse auf Grund der Schwerlöslichkeit des Phenyl-$\gamma\delta$-pentensaurem-Baryums.

Nun wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, dass die rohe Oxysäure von der Reduktion, die an und für sich ein leicht lösliches Baryumsalz gab, nach längerem Kochen mit Wasser (und Tierkohle zur Entfärbung) beim nachherigen Neutralisieren mit Baryumkarbonat kleine Mengen eines schwerlöslichen Baryumsalzes lieferte, und dass aus diesem schwerlöslichen Salze beim Ansäuern und Ausäthern eine Säure resultierte, die mit der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure vollkommen identisch war.

Man konnte auch die Bildung von Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure aus Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2 durch bloses Kochen mit Wasser oft dadurch nachweisen, dass die gekochte Lösung bei langsamem Abkühlen glänzende Krystallblättchen in kleiner Menge ausfallen liess, die nach dem Abfiltrieren den Schmelzpunkt 90—91°C. zeigten.

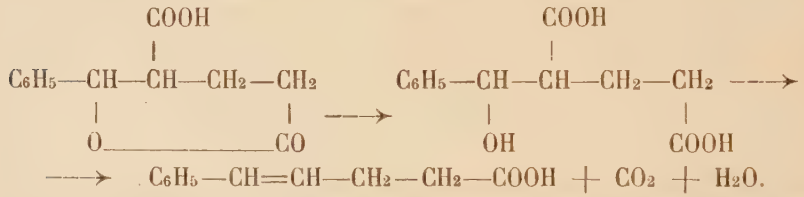
Dass die so erhaltene Säure reine Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure war, folgt auch aus der Elementaranalyse einer solchen Portion:

0.2676 gr. Substanz lieferten 0.7337 gr. CO_2 und 0.1646 gr. H_2O

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$	Gefunden
C = 75.00%	74.77%
H = 6.82 „	6.83 „

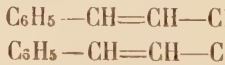
Um die Bildung der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure aus der Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2 beim Kochen mit Wasser quantitativ zu verfolgen, wurden 4.30 gr. reine krystallisierte Lactonsäure am Rückflusskühler 24 Stunden lang mit Wasser gekocht: das obere Ende des Kühlers war mit einem Kaliapparat verbunden, der mit Baryumhydroxydlösung beschickt war, mit dessen Hilfe man leicht beobachten konnte, dass die Kohlensäurenntwicklung von Anfang bis zu Ende des Versuches fast gleichmässig fortdauerte. Die nach den 24 Stunden erhaltene Menge von Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure betrug 1.50 gr. vom Schmelzpunkt 90—91°C., also 34.9% der angewandten Lactonsäure.

Die Reaction verläuft in diesem Fall derart, dass die Lactonsäure im Wasser sich zunächst zur Oxysäure auflöst und diese dann bei der Siedetemperatur des Wassers langsam und stetig unter Verlust von Kohlensäure und Wasser in die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure übergeht:



Die Darstellung der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure auf diesem Wege ist zwar zeitraubend, aber viel rationeller als die durch trockene Destillation: denn bei dem Kochen verharzt von den Säuren beinahe gar nichts, während bei der Destillation ein sehr grosser Prozentsatz unter Bildung der «neutralen Produkte» verloren geht.

Baryumsalz der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure.



Die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure wurde unter Erwärmung mit in viel Wasser suspendiertem Baryumkarbonat neutralisiert, nach Abfiltrieren des überschüssigen Baryumkarbonats wurde das Filtrat eingedampft; es fiel ein kaum krystallinischer Niederschlag aus, der auch manchmal sternförmige Aggregate der sehr kleinen Krystalle aufwies.

0.2897 gr. Substanz verloren bei 100° C. 0.0106 gr. H_2O.

Die zurückbleibenden 0.2791 gr. ergaben 0.1344 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}O_2)_2 \cdot Ba.H_2O$	Gefunden
$H_2O = 3.56\%$	3.66%
Berechnet für $(C_{11}H_{11}O_2)_2 \cdot Ba$	
$Ba = 28.13\%$	28.30 „

Das Baryumsalz der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure ist in kaltem Wasser sehr schwer lösslich, in warmem etwas leichter: in Alkohol ist es unlöslich.

Calciumsalz der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5—CH=CH—CH_2—CH_2—COO \\ C_6H_5—CH=CH—CH_2—CH_2—COO \end{matrix} \diagdown\!\diagup Ca.$$

Das Calciumsalz der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure wurde durch Neutralisieren der freien Säure in verdünnter wässeriger Lösung mit Calciumkarbonat dargestellt. Das Filtrat wurde nach Entfernen des Calciumkarbonats zur Krystallisation eingedampft; nach Erkalten der Lösung schieden sich kleine blumenkohlartige Konglomerate von Krystallen aus. Sie wurden abfiltriert, im Exsiccator getrocknet und analysiert.

0.2052 gr. Substanz verloren bei 125°C. 0.0172 gr. H_2O, und die zurückbleibenden 0.1880 gr. ergaben 0.0662 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca. \ 2H_2O$	Gefunden
$H_2O = 8.45\%$	8.38%
Berechnet für $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca.$	
$Ca = 10.26\%$	10.34 „

Gleichwie das Baryumsalz ist das Calciumsalz in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem etwas leichter löslich; in Alkohol ist es unlöslich und wird durch denselben aus der wässerigen Lösung flockig ausgefällt.

Silbersalz der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure.

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2—CH_2—COO.Ag.$$

Die freie Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure wurde mit Ammoniak genau neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt, wobei sich ein dicker weisser Niederschlag bildete; er wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, hierauf im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet; die flockige Masse gieng auf ein kleines Volumen zusammen unter schwacher Braunfärbung. Zur Analyse wurde das Salz gepulvert und bei 50°C. zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.2288 gr. Substanz ergaben 0.3906 gr. CO_2 und 0.0807 gr. H_2O. Im Schiffchen blieben 0.0879 gr. Ag.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2$ Ag.	Gefunden
C = 46.64%	46.51%
H = 3.88 „	3.92 „
Ag = 38.16 „	38.42 „*

* Etwas Kupferoxyd im Schiffchen.

Das Silbersalz der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem sehr schwer löslich; es krystallisiert nach dem Erkalten der Lösung nicht, sondern fällt flockig aus.

Die Eigenschaften der drei isomeren Phenyl-pentensäuren und ihrer Salze mögen in folgender Tabelle nebeneinander gestellt werden, wobei sich die Verschiedenheit der neuen Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure von den zwei schon bekannten deutlich hervorhebt:

Schmelzpunkt der freien Säuren	$\alpha\beta$. 104 °C.	$\beta\gamma$. 31° C.	$\gamma\delta$. 90—91°C.
Calciumsalz	Weisse prismatische Nadeln $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca + 3H_2O$ *Hoffmann* (Ann. 283,311)	Glänzende weisse Nadeln $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$ *Hoffmann*	Blumenkohlartige Aggregate undeutlicher Krystallblättchen $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$
Baryumsalz	Feine lange glänzende Nadeln. $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$ *Hoffmann*	Weisse Aggregate und undeutlicher Krystalle $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba$. *Hoffmann*	Weisse Aggregate undeutlicher Krystalle $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba + H_2O$

Während die besprochenen Eigenschaften die gänzliche Verschiedenheit der neuen von den bisher bekannten Phenyl-pentensäuren dokumentieren, sollte der in folgendem beschriebene Versuch darüber Aufklärung verschaffen, ob die Doppelbindung in der neuen Säure sich auch wirklich in der $\gamma\delta$ Stellung befinde.

Phenyl-$\gamma\delta$-Pentensäure mit Natronlauge gekocht.

In einem Kupferkolben wurden 10.24 gr. Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure mit 23.40 gr. Natriumhydroxyd und 210 gr. Wasser am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht. Der nach dem Erkalten erstarrte Kolbeninhalt wurde in Wasser gelöst und in einen Schüttelcylinder gebracht, wo er mit Salzsäure zersetzt wurde; die freigewordene Säure wurde

bis zur Erschöpfung ausgeäthert und im Vakuum von Aether befreit und gewogen: dies ergab 10.36 gr. Um diese Säureportion zu untersuchen wurde sie aus Petroläther umkrystallisiert, wobei zur Vermeidung allzugrosser Flüssigkeitsvolumina dem Petroläther etwas Aether zugesetzt wurde, in welchem der Körper ungemein leicht löslich ist. Durch Abkühlen, Auskrystallisieren lassen, Abgiessen der Mutterlauge, weiteres Konzentrieren derselben und so fort, wurden folgende Krystallfraktionen erhalten:

I.	7.49 gr.	Schmelzpunkt 90—91°C.
II.	1.93 gr.	„ „ 90—91°C.
III.	0.49 gr.	„ „ 90—91°C.
IV.	0.14 gr.	„ „ 90°C.
	10.05 gr.	

Von den 10.24 gr. der angewendeten Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure wurden demnach vollkommen unverändert zurückgewonnen 10.05 gr., bei einem Verlust von 0.19 gr., der bei dieser vielfachen Manipulation leicht verständlich ist.

Aus diesem Versuch folgt, dass die neue Phenyl-pentensäure bei der Behandlung mit Natronlauge *nicht umgelagert* wird, dass sie *also* eine *$\gamma\delta$-ungesättigte Säure* ist.

Denn *Fittig* leitete schon aus seinen Versuchen an der Allylessigsäure (Ann. 283.63.) ab, dass die $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren beim Kochen mit Natronlauge intakt bleiben müssen: er begründete dies durch folgende Ueberlegung: $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren gehen beim Kochen mit Natronlauge in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren über, wobei als Zwischenprodukt höchst wahrscheinlich die β-Oxysäuren zu fungieren haben: denn die β-Oxysäuren selber liefern beim Kochen mit Natronlauge nebeneinander $\alpha\beta$-, und $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren. Wenn nun in derselben Art $\gamma\delta$-ungesättigte Säuren sich in $\beta\gamma$-ungesättigte umlagern sollten so müssten als Zwischenprodukte γ-Oxysäuren auftreten, und diese würden dann ihrerseits in $\beta\gamma$-Säuren übergehen. Direkte Versuche haben aber gezeigt, dass γ-Oxysäuren respektive γ-Lactone beim Kochen mit Natronlauge absolut unverändert bleiben, und überhaupt keine ungesättigten, also auch keine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure zu liefern im stande sind. — Aus diesem Grund könnte eine $\gamma\delta$-ungesättigte Säure sich zwar allenfalls in ein γ-Lacton, aber daraus niemals in eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure umlagern: und bei der Allylessigsäure entsteht auch kein γ-Lacton.

Fichter hat dann durch seine ausführlichen Versuche an der $\gamma\delta$-Hexensäure diese *Fittig'schen* Deduktionen mit neuen Beweisen gestützt.

Auch der hier erwähnte Versuch muss als Stütze dieser Anschauung gelten, da ja die $\gamma\delta$-ungesättigte Natur der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure schon aus deren Synthese hervorgeht, und man darf nunmehr mit vollständiger Sicherheit den Satz aussprechen: $\gamma\delta$-ungesättigte Säuren werden beim Kochen mit Natronlauge nicht umgelagert.

Phenyl-$\gamma\delta$-Dibromvaleriansäure.

$C_6H_5—CHBr—CHBr—CH_2—CH_2—COOH$.

Die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure wurde in absolutem Schwefelkohlenstoff gelöst und dann, unter Abkühlung in Eiswasser die berechnete Menge Brom aus einem Tropftrichter zugegeben. Das Brom entfärbte sich beim Zutröpfeln sofort und die Flüssigkeit blieb beinahe bis zum letzten Tropfen Brom farblos. Nachdem alles Brom zugesetzt war, vertrieb man den Schwefelkohlenstoff durch einen trockenen Luftstrom, worauf im Fläschchen eine hellgefärbte Krystallkruste zurückblieb, die sich im Vakuumexsiccator ohne Aufspritzen oder Bromwasserstoffentwicklung vollends von Schwefelkohlenstoff befreien liess.

Zum Umkrystallisieren eignet sich Petroläther vorzüglich; es resultierten farblose Krystallnädelchen vom Schmelzpunkt 160°C., der durch weiteres Umkrystallisieren noch bis auf 162°C. getrieben werden konnte.

Die Analyse wurde folgendermassen ausgeführt: Die Phenyl-$\gamma\delta$-dibromvaleriansäure wurde in Wasser suspendiert und mit halogenfreiem Natriumamalgam reduziert, die Flüssigkeit nach Zerfliessen des Amalgams mittelst Salpetersäure bis zur schwach alkalischen Reaktion anneutralisiert, vom Quecksilber abgegossen und filtriert, mit Silbernitrat versetzt und hierauf mit Salpetersäure angesäuert, worauf nur das Bromsilber ungelöst blieb.

Dieses wurde abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen im Tiegel gewogen.

0.1744 gr. Substanz ergaben 0.1958 gr. AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2Br_2$	Gefunden
Br = 47.62%	47.77%.

Zur Vergleichung der Phenyl-$\gamma\delta$.Dibromvaleriansäure mit ihren Isomeren diene folgende Tabelle.

$\alpha\,\beta$.	$\beta\,\gamma$.	$\gamma\,\delta$.
Atlasglänzende Blättchen aus Benzol. Schmelzpunkt 139°C. *Perrin* (Ann 283,326).	Wasserhelle Tafeln a. Chloroform-Ligroin Schmelzpunkt 111 bis 112°C. *Perrin*	Farblose Nädelchen aus Petroläther. Schmelzpunkt 162°C.

Bromwasserstoffadditionsprodukt der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure.

Um das Bromwasserstoffadditionsprodukt der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure zu erhalten, gab man zu bei 0°C. gesättigtem Bromwasserstoff 2 gr. Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure. Die Säure löste sich sofort zu einer braunen, öligen Flüssigkeit, die oben aufschwamm; das Oel wurde in Wasser gegossen und im Schüttelcylinder durchgeschüttelt; es verwandelte sich in einen halbfesten Körper, der aber beim Trocknen im Vakuumexsiccator sich vollständig zersetzte.

Es musste also eine andere Methode zur Darstellung der Phenylbromvaleriansäure angewendet werden.

Man leitete Bromwasserstoffgas bis zur Uebersättigung in Eisessig, kühlte stark ab, gab zu dieser dickflüssigen Lösung die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure zu, verschloss die Flasche und löste die Säure unter fortwährendem Umschütteln. Nach vollständiger Auflösung stellte man die Flasche 24 Stunden in Eiswasser, und brachte nach dieser Zeit den flüssigen Inhalt in eine Krystallisationsschale in den Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd und konzentrierte Schwefelsäure, bis Bromwasserstoff und Eisessig gänzlich entwichen waren. Es blieb ein Syrup zurück, der sich bald in einen Krystallkuchen verwandelte. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden in Chloroform gelöst, und nach Zusatz von Petroläther bis zur beginnenden Trübung über Nacht stehen gelassen. Am Morgen hatten sich prachtvolle bis 5mm. grosse Krystalle von tafelförmiger Gestalt ausgeschieden, die aber eine gelbe Farbe besassen, welche erst durch nochmalige Krystallisation aus Chloroform mit Petroläther zusatz verschwand. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 57—58°C.

Die Analyse wurde ähnlich der der Phenyl-$\gamma\delta$-Dibromvaleriansäure ausgeführt:

0.2838 gr. Substanz gaben 0.2083 gr. AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Br$	Gefunden
Br = 31.13%	31.23%

Nach allen bisher bekannten Reaktionen der $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren musste man annehmen, dass die erhaltene Phenylbromvaleriansäure das Brom in γ-Stellung führe. Hiefür sprachen die Versuche von *Messerschmidt* (Ann. 208,94), der aus der Allylessigsäure mit Bromwasserstoff γ-Bromvaleriansäure erhalten hatte, sowie die Versuche von *Langguth* (Diss. Basel 1897), der aus $\gamma\delta$-Hexensäure durch Bromwasserstoffanlagerung γ-Bromcapronsäure und daraus γ-Caprolacton bekam.

Anderseits stimmte auch der Schmelzpunkt der neuen Phenylbromvaleriansäure mit dem von *Perrin* (Ann. 283,320) für die Phenyl-γ-bromvaleriansäure angegebenen überein.

Um die aus der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure erhaltene Phenyl-bromvaleriansäure mit der Phenyl-γ-bromvaleriansäure zu identifizieren, wurde das Produkt mit Wasser gekocht, wobei nach *Perrin* (loc.-cit) die Säure unter Bromwasserstoffabspaltung bis zu 97% in das Phenylvalerolacton übergehen sollte.

Kochen des Bromwasserstoffadditionsproduktes mit Wasser.

Erster Versuch.

4.85 gr. Phenylbromvaleriansäure wurden mit 73 gr. Wasser am Rückflusskühler 6 Stunden lang gekocht, wobei sich die Säure in ein Oel verwandelte, das zum grössten Teil ungelöst blieb. Nach dem Erkalten erstarrten die Oeltropfen krystallinisch und gleichzeitig schieden sich aus der Lösung glänzende Krystallblättchen aus.

Um aus dieser Flüssigkeit das Lacton zu isolieren, wurde das Ganze mit Natriumkarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und ausgeäthert, der Aether hinterliess eine kleine Menge eines Oeles, das nach dem Erkalten rasch erstarrte. Dasselbe war aber kein Lacton, sondern eine in Wasser fast unlösliche Säure, die oben infolge ihrer Unlöslichkeit der Neutralisation mit Natriumkarbonat entgangen war: denn nachdem der Körper ins Baryumsalz verwandelt war, gab er, mit Salzsäure frei gemacht, aufgekocht, abgekühlt und mit Natriumkarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, nun beim Ausschütteln mit Aether nichts mehr an diesen ab: erst

durch Ansäuren der Lösung gewann man 0.51 gr. eines rasch erstarrenden Oeles, das aus Petroläther umkrystallisiert bei 90—91°C. schmolz.

Auch die *ursprüngliche* alkaliche Lösung ergab nach dem Ansäuern durch Aetherextraktion dieselbe Substanz: und zwar wurden durch Krystallisation aus Petroläther erhalten 2.57 gr., mit den oben erwähnten 0.51 gr. also im ganzen 3.08 gr. vom Schmelzpunkt 90—91°C., und charakterisierte sich diese Substanz durch Schmelzpunkt, Aussehen, Löslichkeit und alle sonstigen Eigenschaften als *reine Phenyl-γδ-pentensäure*, entstanden durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Phenylbromvaleriansäure.

Theoretisch hätten aus den angewandten 4.85 gr. Phenyl-bromvaleriansäure 3.32 gr. Phenyl-γδ-pentensäure erhalten werden müssen.

Zweiter Versuch.

5.0 gr. Phenylbromvaleriansäure wurden mit 150 gr. Wasser während 10 Stunden gekocht; da sich auch hier, in der doppelten Menge Wasser, das Oel nicht vollständig auflöste, so wurde noch mehr Wasser zugesetzt und beim Abkühlen das Gefäss tüchtig geschüttelt, um die Bildung erstarrter Tropfen zu verhindern. So wurde eine reichliche Ausscheidung weisser glänzender Blättchen erzielt.

Die Lösung wurde hierauf mit Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich die Krystalle vollkommen auflösten, und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess *keinen Rückstand:* ein Lacton war *nicht* entstanden.

Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. So wurde ein rasch erstarrender Körper gewonnen, der teils aus Wasser, teils aus Petroläther krystallisiert wurde; der Körper stelite alsdann farblose glänzende Krystallblättchen dar, die bei 90 bis 91°C. schmolzen und sich in jeder Hinsicht mit Phenyl-γδ-pentensäure identisch zeigten.

Es wurden von derselben erhalten im ganzen 3.20 gr. während theoretisch 3.42 gr. zu erwarten waren.

Behandlung der Phenylbromvaleriansäure mit Natriumkarbonat.

Auch das Stehenlassen der Phenylbromvaleriansäure mit Natriumkarbonat, in Anlehnung an den von *J. Stern* (Ann. 268,92) mit der

Phenyl-γ-bromvaleriansäure ausgeführten Versuch, hatte kein anderes Resultat.

1.0 gr. Phenylbromvaleriansäure wurden mit der Lösung von 1.12 gr. krystallisiertem Natriumkarbonat (1 Molekül) geschüttelt, wobei sich alles klar löste. Nach längerem Stehen trat keine Trübung der Flüssigkeit ein. Man säuerte nun mit Salzsäure an, kochte auf, kühlte ab, neutralisierte mit Natriumkarbonat und schüttelte mit Aether aus; der Aether hinterliess keinen Rückstand, es war kein Lacton gebildet worden.

Die alkalische Lösung wurde hierauf angesäuert und gab nun beim Ausäthern wieder Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 90—91°C. schmolz und 0.65 statt der berechneten 0.68 gr. wog.

Das Kochen mit Wasser sowohl wie das Stehenlassen mit Natriumkarbonat führt bei der neuen Phenylbromvaleriansäure zum gleichen Resultat: es wird Bromwasserstoff abgespalten unter Rückbildung der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure, von der man ausgieng, und zwar verläuft diese Reaktion nahezu quantitativ. Ein Lacton konnte daneben nicht aufgefunden werden.

Zur Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens könnte man annehmen, dass das Bromwasserstoffadditionsprodukt der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure das Brom in der δ-Stellung enthalte und die Reaktionen dann auf folgende Weise verliefen:

$$\text{Bildung} \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5—CH{=}CH—CH_2—CH_2—COOH + HBr = \\ = C_6H_5—CHBr—CH_2—CH_2—CH_2—COOH \end{array} \right.$$

$$\text{Zersetzung} \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5—CHBr—CH_2—CH_2—CH_2—COOH = HBr + \\ + C_6H_5—CH{=}CH—CH_2—CH_2—COOH. \end{array} \right.$$

Doch ist hiebei nicht recht einzusehen, weshalb sich nicht beim Kochen mit Wasser das δ-Lacton bildet, nach der normalen Reaktion δ-gebromter Säuren.*)

Fast wahrscheinlicher noch ist die Annahme stereoisomerer Verschiedenheiten in den Phenylbromvaleriansäuren, wonach also die neue Säure mit der bekannten Phenyl-γ-bromvaleriansäure strereoisomer wäre. Man wird zu dieser Annahme fast gedrängt durch die merk-

*) Vergleiche die Versuche von Gully (Diss. Basel 1897., pag. 23) an der $\delta\varepsilon$-Heptensäure und die von Langguth (Diss. Basel 1897, pag. 39) an der $\delta\varepsilon$-Hexensäure.

würdigen Resultate von *Perrins* Versuchen mit der Phenyl-β-bromvaleriansäure (Ann. 283,321), deren eigentümliches Verhalten ebenfalls auf die Mitwirkung sterischer Isomerieen hinzudeuten scheint.

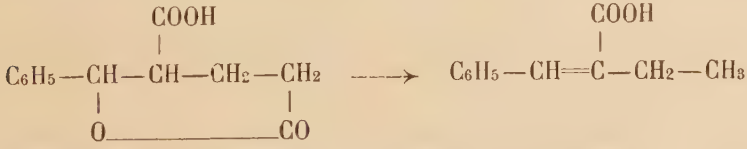
Reduktion der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure.

Obschon die Darstellung und das übrige Verhalten der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure die bisher angenommene Formel mit *geraden* Kette bestätigte, so machten doch gerade diese letzten Versuche mit dem Bromwasserstoffadditionsprodukt es wünschenswert, für die normale Struktur der Säure noch einen speziellen Nachweis zu haben. Derselbe wurde durch die Reduktion der Säure erbracht.

Baeyer und *Jackson* (Ber. XIII, 122) haben es schon früher als Gesetz ausgesprochen, und *Fittig* hat es mehrmals bestätigt (z. B. an den beiden Hydropiperinsäuren, siehe *Buri*, (Ann. 216,178) dass nur $\alpha\beta$-Säuren durch Natriumamalgam direkt reduziert werden können, während $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren bei derselben Behandlung keinen Wasserstoff aufnehmen. Von $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren ist bisher nur die Allylessigsäure von *Messerschmidt* (Ann. 208,93) in dieser Hinsicht untersucht worden: auch sie liess sich durch Natriumamalgam nicht reduzieren.

Genau so verhält es sich mit der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure. Natriumamalgam ist in alkalischer, in saurer, in kalter und warmer Lösung absolut ohne Einwirkung auf die Säure.

Dieses Resultat allein ist schon sehr wichtig als Konstitutionsbeweis der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure. Man könnte nämlich aus dem von der Regel abweichenden Verhalten der Phenylbromvaleriansäure den Schluss ziehen, dass der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure gar nicht die ihr hier zugeschriebene Konstitution zukommt, sondern dass die Säure aus der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure unter Abspaltung der *endständigen* Karboxylgruppe entsteht, nach der Formel:



Diese Säure wäre aber eine *$\alpha\beta$-ungesättigte Säure* und müsste demnach durch Natriumamalgam reduzierbar sein; da die vorliegende Säure es nicht ist, kann ihr keine andere Konstitution als der einer Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure zukommen.

Um nun die Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure in die ihr entsprechende gesättigte Säure überzuführen, wurde sie in mit Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst und 6 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 160°C. erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit schwefliger Säure entfärbt: nach mehrstündigem Stehen schieden sich dann kleine Krystalle aus, die aus Petroläther umkrystallisiert den Schmelzpunkt 58°C. aufwiesen und sich in jeder Hinsicht als identisch mit *Baeyers* normaler Phenylvaleriansäure (Ber. XIII, $_{122}$) aus Hydrocinnamenylacrylsäure (Phenyl-$\beta\gamma$-pentensäure) zeigten.

Auch dieser Versuch beweist also, dass der beschriebenen Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure eine gerade Kette zukommt.

Benzalglutarsäure.

Die aus den Destillationsprodukten der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure erhaltenen Baryumsalze lieferten (siehe pag. 22) bei ihrer fraktionierten Krystallisation zuerst Phenyl-$\gamma\delta$-pentensaures Baryum. Später folgten dann Portionen von leichter löslichen oft schmierigen Baryumsalzen, durch deren Zersetzung ein öliges Gemenge von Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure mit unveränderter Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2. gewonnen wurde: ausser diesen beiden Körper fand sich aber in dem Gemisch noch eine dritte Säure, wenn auch nur in sehr geringer Quantität.

Die Isolierung derselben erfolgte zunächst auf Grund des mehr oder weniger zufälligen Umstandes, dass die neue Säure sich aus dem ölförmigen Gemisch manchmal in festen Klumpchen ausschied oder auch aus den mit Tierkohle entfärbten wässerigen Lösungen des Säuregemenges in Nädelchen neben blättriger Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure auskrystallisierte. Später wurde zu ihrer Gewinnung folgender Weg eingeschlagen: Das Gemisch der drei Säuren wurde mit Ammoniak neutralisiert und mit Chlorcalcium gefällt. Dadurch resultierte ein vollkommen weisser Niederschlag, bestehend aus den Calciumsalzen der neuen Säure und der Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure, während das der Phen-1^1-pentylolsäure-1^5-methylsäure-1^2. bei dieser Verdünnung samt den Verunreinigungen in Lösung blieb. Die unlöslichen Calciumsalze, mit Salzsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, lieferten ein sofort erstarrendes Gemenge der neuen Säure mit Phenyl-$\gamma\delta$-penten-

säure, aus welchem die letztere durch Auskochen mit Petroläther leicht und vollständig entfernt werden konnte.

Das in Petroläther Unlösliche wurde dann aus heissem Wasser krystallisiert und schied sich so in prachtvoll glänzenden, oft zu Büscheln vereinigten Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 177°C. lag. (Beobachtet an einem von der Phys.-techn. Reichsanstalt geprüften Thermometer).

Die Säure zeigte folgende Zusammensetzung:

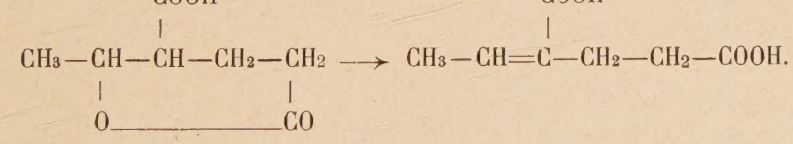
I. 0.2000 gr. der bei 100°C. getrockneten Substanz gaben: 0.4805 gr. CO_2 und 0.0988 gr. H_2O.

II. 0.2042 gr. der bei 100°C. getrockneten Substanz gaben; 0.4889 gr. CO_2 und 0.1007 gr. H_2O.

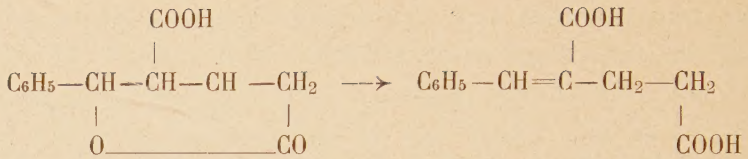
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$	Gefunden:	I.	II.
C = 65.45%		65.52%	65.29%
H = 5.45 „		5.48 „	5.48 „

Die Säure ist demnach identisch mit der von *Roedel* (Ann. 282,334) beschriebenen *Benzalglutarsäure*, die er durch Kondensation von Benzaldehyd mit glutarsaurem Natrium erhielt. Die Identität ist zu folgern aus dem Schmelzpunkt (*Roedel* giebt 175°C. an), aus den Löslichkeitsverhältnissen in Wasser, aus der Unlöslichkeit in Petroläther, und endlich aus der Unlöslichkeit des Kalksalzes, das zur Abscheidung der Säure gedient hat. Weitere Proben konnten nicht angestellt werden in Anbetracht der sehr geringen Menge, die bei der Destillation der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure überhaupt entsteht

Anderseits war aber die Benzalglutarsäure als Destillationsprodukt der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure zu erwarten nach Analogie des Verhaltens von *Fichters* δ-Caprolacton-γ-carbonsäure: dieselbe liefert neben γδ-Hexensäure Aethylidenglutarsäure (deren Konstitution durch Versuche von Herrn *Aug. Eggert* festgestellt ist.



Ganz parallel verläuft die Reaktion bei der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure:



nur dass hier die Bildung der zweibasischen ungesättigten Säure gegenüber der der einbasischen Phenyl-$\gamma\delta$-pentensäure sehr in den Hintergrund tritt.